ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00324v1

第29卷 第2期
2015年2月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 2
February 2015

双壳微纳米相变胶囊制备影响因素的研究*

尚建丽 张 浩 董 莉 赵喜龙

(西安建筑科技大学材料与矿资学院 西安 710055)

摘 要 以相变材料为芯材、聚苯乙烯为内壳、亲水性壳聚糖为外壳、以十二烷基硫酸钠为乳化剂、十六烷为助乳化剂、偶氮二异丁腈为引发剂, 壳核比为1∶1, 用细乳液界面聚合法制备双壳微纳米相变胶囊, 用FT-IR、DSC、SEM、LPSA对其表征, 研究了芯材种类、乳化剂用量、助乳化剂用量、引发剂用量、超声乳化时间、搅拌速度等对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响。结果表明, 双壳微纳米相变胶囊形貌受到芯材种类、乳化剂用量、助乳化剂用量以及引发剂用量的影响较大, 也与超声乳化时间和搅拌速度有关, 并得到相应最佳工艺参数。

关键词 有机高分子材料, 双壳微纳米相变胶囊, 细乳液界面聚合法, 形貌, 粒径, 影响因素

分类号 TQ63 文章编号 1005-3093(2015)02-0135-08

Study of Influential Factors in Double-shell Phase Change Micro-nano Capsules Preparation

SHANG Jianli ZHANG Hao** DONG Li ZHAO Xilong

(College of Materials & Mineral Resources, Xi'an University of Architecture & Technology, Shaanxi 710055, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51172176.

Manuscript received July 24, 2014; in revised form October 23, 2014.

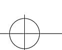
**To whom correspondence should be addressed, Tel: 18209184849, E-mail: fengxu19821018@163.com

ABSTRACT Double-shell phase change nano-capsules were prepared by the emulsion interfacial polymerization method with phase change materials as core, polystyrene as inner shell, hydrophilic chitosan as outer shell, with a 1:1 ratio of core to shell, sodium dodecyl sulfate as emulsifier, hexadecane as co-emulsifier and azodiisobutyronitrile as initiator. The prepared capsules were characterized by fourier transform infrared (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscope (SEM), laser particle size analyzer (LPSA) etc. The results show that the morphology of the double-shell phase change nano-capsules was greatly influenced by the kind of cores, the amount of emulsifier, co-emulsifier and initiator, and also related to phacoemulsification time and mixing speed.

KEY WORDS organic polymer materials, double-shell phase change micro-nano capsules, miniemulsion interfacial polymerization method, morphology, particle size, affect factor

微胶囊技术用成膜材料将固体或液体包覆成具有核壳结构的微粒, 称为微胶囊。微胶囊相变材料由相变囊芯和包覆壁材组成, 在相变过程中PCMs微胶囊作为囊芯的相变材料发生相转变, 而外层的高分子壁材始终保持为固态。这解决了在相变过程中相变物质的流动性问题, 扩展了相变材料的使用范围。微胶囊的这种芯壁结构使被包覆物即囊芯与外界隔离, 提高了囊芯的稳定性和耐久性[1-2]。随着微胶囊制备技术的成熟及深入拓展, 纳米胶囊得到迅速的发展。纳米胶囊, 属于微胶囊中具有纳米尺寸的新型材料。纳米胶囊的粒径在1-1000 nm, 胶囊尺寸从μm级降为nm级使胶囊具有更大的比表面积, 有利于提高相变材料的传热速率, 同时大大降低了粒子之间碰撞所造成的破坏。G. Fang等[4]以正十四烷为芯材, 以聚脲为壳体材料采用原位聚合法制备微胶囊, 其相变潜热可达134.16 kJ/kg。Zou等[5]以聚乙二醇辛基苯基醚的水溶液为乳化剂, 通过滴加二元胺引发甲苯二异氰酸酯(TDI)和二元胺间的界面聚合, 得到正十六烷微胶囊相变材料, 相变潜热为48-66 kJ/kg。Y. Taguchi等[6]采用悬浮聚合法以甲基丙烯酸甲酯为反应单体, 对相变材料正十五烷进行包裹, 制得的相变材料纳胶囊的相变潜热为97-

* 国家自然科学基金51172176资助项目。
2014年7月24日收到初稿; 2014年10月23日收到修改稿。
本文联系人: 张 浩



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00324v1

107 kJ/kg。将相变芯材物质进行胶囊化有以下优点[7-10]: (1)增大相变材料的比表面积和导热系数; (2)相变在胶囊内完成, 可消除“相分离”和“过冷”现象; (3)提高相变材料的稳定性, 降低一些相变材料的毒性, 亦可消除建材表现结霜问题; (4)提高相变材料的耐久性, 延长其使用寿命; (5)便于封装, 满足绿色环保新型材料的要求。尽管将相变芯材物质进行胶囊化具有上述优点, 但是无论是微米相变胶囊还是纳米相变胶囊都有功能单一的缺点, 即只具有调温功能。相变胶囊在室内应用只能调节温度而不能调节湿度, 无法提高室内环境舒适度, 也不利于从根本上实现建筑节能。因此, 制备性能优异且工艺稳定、具有调温调湿功能的微米/纳米相变胶囊, 即是建筑节能的迫切要求, 也是相变胶囊多功能化研究的关键。尚建丽等[11]用原位聚合法和界面聚合法, 以相变石蜡为核、以高吸油性树脂聚丙烯酸酯为内壳、以高吸水性树脂聚丙烯酸钠为外壳制备了具有调温调湿性能的复合微胶囊。但是这种复合微胶囊的粒径大、形貌差, 对制备工艺参数缺少系统分析。鉴于此, 本文利用PCMs胶囊壁材特性, 尤其是利用有机高分子材料自身化学结构、物理结构与吸附水分子的关系[12], 采用胶囊技术将具有亲水性高分子材料包覆在已有包覆壁材外侧, 制备具有调温调湿双重功能的双壳微纳米相变胶囊, 对双壳微纳米相变胶囊制备工艺参数进行优化, 深入研究影响双壳微纳米相变胶囊形貌的主要因素以及各因素之间的关联性。

1 实验方法

主要原料: 正十八烷($C_{18}H_{38}$, 分析纯); 正十二醇($C_{12}H_{26}O$, 分析纯); 苯乙烯(St, 分析纯); 甲基丙烯酸甲酯(MMA, 分析纯); 丙烯酸丁酯($C_7H_{12}O_2$, 分析纯); 丙烯酸(C_3H_4O, 分析纯); 壳聚糖(水溶性, 脱乙酰度≥85%); 十六烷($C_{16}H_{34}$, 分析纯); 十二烷基硫酸钠(SDS, 分析纯); 偶氮二异丁腈(AIBN, 化学纯); 二乙烯基苯(分析纯, 纯度80%); 四乙烯五胺(TEPA, 分析纯); 实验用水均为去离子水。

制备工艺: 在试验前, 使用10%的氢氧化钠水溶液对苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行洗涤, 以去除试剂中的阻聚剂。用细乳液界面聚合法[13], 将芯材正十二醇或正十八烷, 主单体苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 助乳化剂十六烷, 引发剂偶氮二异丁腈以及二乙烯基苯一起混合均匀, 得到油相液; 将一定量乳化剂溶于去离子水中, 搅拌10 min后得到水相液; 将油相液加入到水相液中, 用电动搅拌机在一定的速度、40℃水浴下预乳化5 min, 然后将得到的预乳液用超声波清洗仪在150 W的功率下和间隔2s的条件下在冰水浴保护下超声分散10 min, 使其成为均匀相细乳液; 将细乳液转入到装有回流冷凝管、机械搅拌及温度计的四口烧瓶中, 在一定的搅拌速度下用滴液漏斗缓慢滴加适量的1%乙酸的壳聚糖水溶液、四乙烯五胺, 在40℃的温度下反应4 h, 完毕后升温至80℃继续反应4 h。反应完毕后自然冷却至室温, 即得到双壳微纳米相变胶囊乳液; 将制备的乳液减压抽滤, 将得到的滤饼用100 ml的25%乙醇洗涤一次, 热水洗涤两次, 真空干燥得到双壳微纳米相变胶囊。

性能测试: 双壳微纳米相变胶囊的储热性能的测试。用DSCQ1000V9.0型热分析仪测量双壳微纳米相变胶囊试样的相变温度和相变潜热, 测温范围为-20-60℃, 升温和降温速率均为10℃/min, 气氛为N_2。根据DSC测试结果计算胶囊中相变材料质量分数[14]

$$X(\%)=\frac{H_W}{H_P}\times 100\% \tag{1}$$

式中H_W和H_P分别为DSC测得的胶囊的相变潜热和纯相变材料的相变潜热。根据胶囊中相变材料的质量分数和芯材投料质量分数计算相变材料包封效率

$$Y(\%)=\frac{X}{W}\times 100\% \tag{2}$$

式中X为胶囊中相变材料质量分数; W为芯材投料质量分数。

双壳微纳米相变胶囊的吸放湿性能的测试。双壳微纳米相变胶囊的吸放湿性能测试, 共有5种相对湿度环境(表1), 变化范围为11.3%-97.3%。选用分析纯的固体盐和蒸馏水配制溶液。饱和溶液中保持有30%未完全溶解的固体盐。配制时为使溶液达到充分饱和, 其温度控制为50℃。当盐溶液达到饱和并有固体析出后, 将其冷却至25℃。双壳微纳米相变胶囊吸放湿性能的测试: 在实验前将试样置于干燥箱中干燥, 当试样间隔24 h的3次连续称量质量差小于0.1%时则认为其完全干燥。然后将干燥

表1 饱和盐溶液的相对湿度及饱和度(25℃)

Table 1 Relative humidity of saturated salt in water (25℃)

Sample	Solubility/(g·100 g^{-1})	Relative humidity /%
LiCl	83.5	11.3±0.3
$MgCl_2\cdot 6H_2O$	54.6	32.8±0.2
NaCl	35.9	75.3±0.1
KCl	34.2	84.3±0.1
K_2SO_4	11.1	97.3±0.5

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00324v1

后的试样放置在干燥皿中饱和盐溶液挡板的上方, 平衡时间为14−21 d, 达到平衡后取出试样并称其质量, 然后将试样放置在另一相对湿度环境中。最后重复上述步骤, 周期称量试样在每种湿度环境中达到平衡后的质量并记录, 材料平衡含湿量 u, kg/kg, 公式如下[15]为

$$u = \frac{m - m_0}{m_0} \tag{3}$$

式中 m_0 为干燥状态下材料的质量, kg; m 为吸收水分后的材料质量, kg。

试样的表征: 用BRUKER UECIOR22型傅立叶变换红外光谱仪进行双壳微纳米相变胶囊结构分析: 将干燥的双壳微纳米相变胶囊试样和溴化钾混合后压片, 在25℃室温下采用4000−500 cm^{-1}吸收光谱进行测试。用Quan-ta200型扫描电镜(工作电压: 0~25 kV)观察双壳微纳米相变胶囊的形貌, 将双壳微纳米相变胶囊固定在样品台上, 在其表面喷金后进行测试, 分辨率1 nm。用NANOPHOX型激光粒度分析仪测量双壳微纳米相变胶囊粒径, 将双壳微纳米相变胶囊溶于分散液中超声分散, 设定折射率为1.421进行测试。

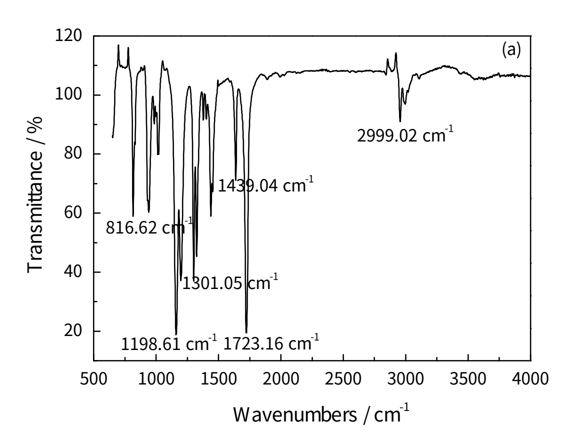
2 结果和讨论

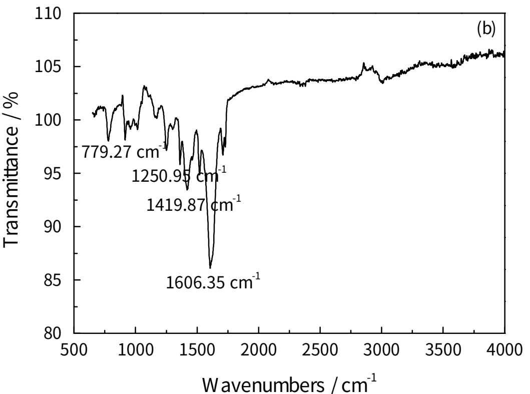
2.1 双壳微纳米相变胶囊的结构

图1给出了甲基丙烯酸甲酯、壳聚糖和双壳微纳米相变胶囊的红外光谱图。图1a为甲基丙烯酸甲酯红外光谱图, 在2999.02 cm^{-1}处附近的峰为C=C-H基的C-H拉伸振动峰; 1723.16 cm^{-1}处附近的峰为酯基C=O伸缩振动。图1b为壳聚糖红外光谱图, 在1250.95 cm^{-1}处附近的峰为N-H键的伸缩振动, 779.27 cm^{-1}处附近的峰为C=O键的伸缩振动。对于图1c双壳微纳米相变胶囊红外光谱图, 在2921.28 cm^{-1}处附近的峰为-CH_2上的C-H拉伸振动, 在1729.26 cm^{-1}处附近的峰为酯基C=O伸缩振动的特征吸收峰, 同时在759.92 cm^{-1}处附近的峰为-CH_2-摇摆吸收峰, 说明甲基丙烯酸甲酯和壳聚糖在外壳上的接枝效果良好。在图1c中没有聚苯乙烯的吸收峰, 说明双壳微纳米相变胶囊外壳组成物质中不存在聚苯乙烯, 即聚苯乙烯为内壳。根据以上分析, 可以推断, 双壳微纳米相变胶囊是以聚苯乙烯为内壳、亲水性壳聚糖为外壳的双壳结构。

2.2 影响因素分析

2.2.1 芯材种类对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响　双壳微纳米相变胶囊的芯材是随着温度变化其物理性能也随之变化的固-液、固-固相变材料。芯材应具有吸收或释放大量潜热的特性, 是双壳微纳米相变胶囊的核心。因此, 芯材的选择不仅影响双壳微纳米相变胶囊的调温性能, 而且影响壁材对其包覆程度。目前, 可选为微纳米相变胶囊芯材的材料很多, 但是考虑到内壳选取反应易控制、反应温度范围宽的聚苯乙烯, 外壳选取化学稳定性良好, 抗冲击性能高的聚甲基丙烯酸甲酯与具有缓释、控释以及靶向性等物理化学特性和生物功能等特点的高分子材料壳聚糖接枝作为外壳, 以及相关文献研究认为芯壁比为1∶1时最有利于微纳米相变胶囊





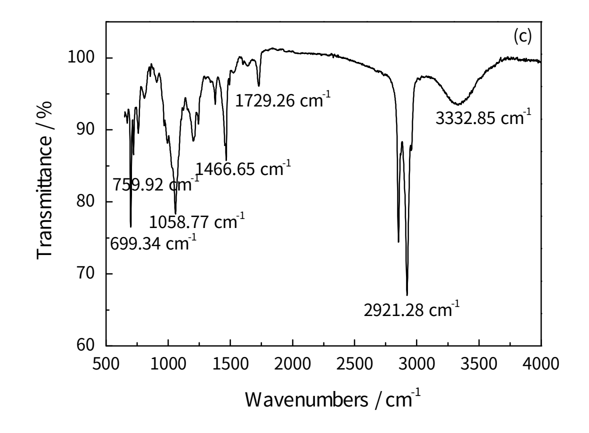


图1　甲基丙烯酸甲酯、壳聚糖以及双壳微纳米相变胶囊的红外光谱图

Fig.1　FI-IR spectra of methyl methacrylate (a), chitosan (b) and double-shell phase change micro-nano capsules (c)

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00324v1

的成型[16]。本文分别选取醇类物质正十二醇与石蜡类物质正十八烷作为双壳微纳米相变胶囊的芯材进行对比试验, 以确定适宜的芯材。结果表明, 选取正十二醇作为芯材制备的双壳微纳米相变胶囊(图2a), 胶囊数量较少, 外形呈现无规则堆积状, 并且粒径较大, 不规整; 选取正十八烷作为芯材制备的双壳微纳米相变胶囊(图2b), 胶囊数量众多, 外形基本呈现球体, 粒径基本达到微纳米级共存, 并且胶囊结构致密、饱满, 完整性较好。

2.2.2 乳化剂用量对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响 乳化剂主要起分散、稳定、增溶的作用, 能使油水混合物变成乳状液。当乳化剂分散在分散相表面时形成薄膜或双电层, 使分散相带有电荷, 从而阻止分散相的小液滴互相凝结, 形成比较稳定的乳浊液, 便于分散相成型。本文选取十二烷基硫酸钠作为乳化剂, 研究乳化剂用量(质量分数为1%、2%、3%和5%)对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响。结果表明, 当乳化剂用量为1%和5%时所制备的双壳微纳米相变胶囊仅用肉眼观测, 其粒径明显较大, 外形呈现非球体, 并且胶囊团聚极其明显。其原因[17-18]是: ①乳化剂用量过低时, 由于分散相表面未能完全被乳化剂所吸附, 分散相之间的作用力较大, 易相互黏连而产生凝胶。②乳化剂用量过高时分散相表面被乳化剂包裹率较高, 引起壁材/水和芯材/水之间的界面张力不同程度的下降, 导致壁材/水和芯材/水之间的界面张力差值变小。由于壁材/芯材之间的界面张力为常数, 降低界面能易导致不规则胶囊的形成。当乳化剂用量为2%时(图3a)所制备的双壳微纳米相变胶囊外形复杂, 尽管存在球体胶囊但是数量较少, 胶囊粒径较大并且不均匀, 依然存在团聚, 胶囊表面出现明显的凹陷和不光滑。当乳化剂用量为3%时(图3b)双壳微纳米相变胶囊的表面光滑, 致密, 无明显缺陷, 几乎所有胶囊外形呈现较好的球体, 粒径较小并且均匀性较好。

2.2.3 助乳化剂用量对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响 助乳化剂可调节乳化剂HLB值, 加入后使液滴中油水界面张力积聚下, 并且在液滴表面形成界面障碍, 使单体从小液滴向大液滴迁移的速度降低, 同时使原来较大的单体液滴分散成更小的液滴。本文选取烃类物质十六烷作为助乳化剂, 研究助乳化剂用量(质量分数为0.1%、0.3%和0.6%)对双壳微纳米相变胶囊粒径的影响。结果表明, 当助乳化剂用量为0.1%时(图4a), 由于助乳化剂用量偏低, 对乳化剂的HLB值调节不充分, 使小液滴不能完全被乳化剂所包裹, 增大液滴之间合并的几率, 导致胶囊粒径较大, 即100 μm以上[19]。当助乳化剂用量为0.6%时(图4c)胶囊粒径也比较大, 其粒径

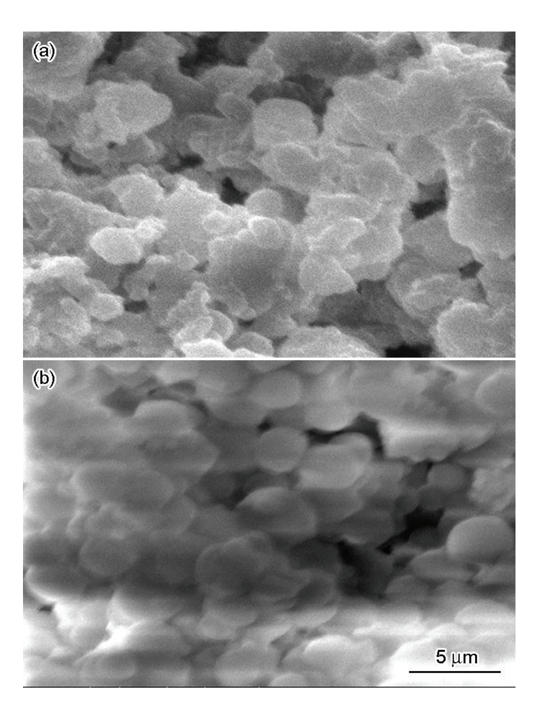


图2 芯材为正十二醇或正十八烷的双壳微纳米相变胶囊SEM照片

Fig.2 SEM images of double-shell phase change micro-nano capsules affected by different kind core (a) n-dodecyl alcohol, (b) n-octadecane

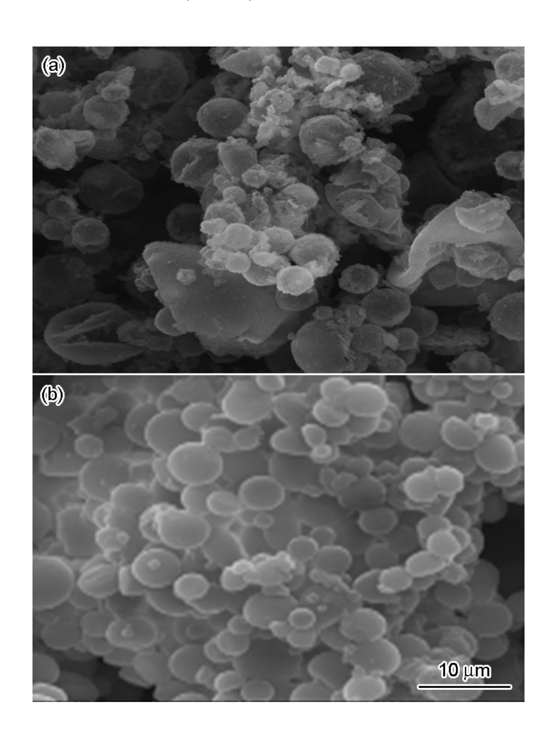


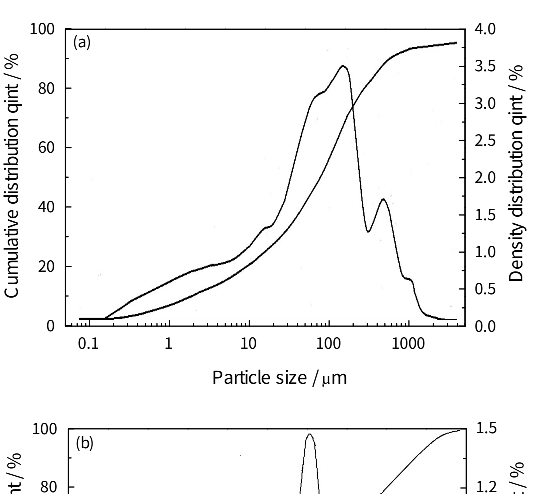
图3 乳化剂用量为2%或3%的双壳微纳米相变胶囊SEM照片

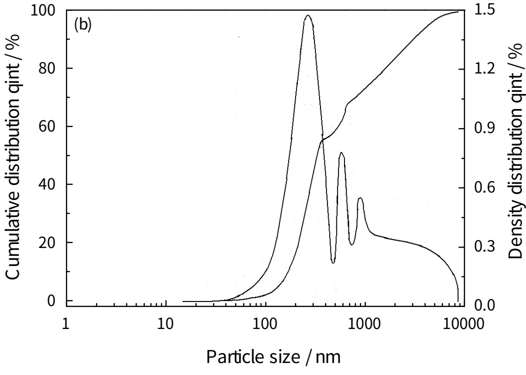
Fig.3 SEM images of double-shell phase change micro-nano capsules affected by different amount emulsifier (a) emulsifier content is 2%, (b) emulsifier content is 3%

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00324v1

基本在100 μm左右, 这是由于助乳化剂用量偏高, 有较多的亲油物质存在于细乳液中, 其有机挥发性对最终的细乳液性能有不良的影响, 导致胶囊粒径增大[20]。当助乳化剂用量为0.3%时(图4b)所制备的双壳微纳米相变胶囊粒径明显减小, 并且均匀性较好, 胶囊粒径分布主要集中在100−1000 nm, 近一半数量的胶囊粒径大约为200−300 nm。对比助乳化剂用量为0.1%和0.6%时的情况, 胶囊粒径有明显改善, 且胶囊粒径微纳米级共存。这是因为, 助乳化剂用量在一定的用量范围内, 随着助乳化剂用量的增加 细乳液的稳定性也增加, 有利于双壳微纳米相变胶囊的成型。





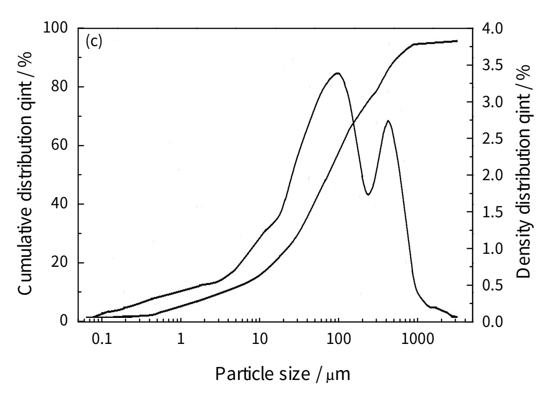


图4 助乳化剂用量为0.1%、0.3%或0.6%的双壳微纳米相变胶囊激光粒度图

Fig.4 LPSA images of double-shell phase change micro-nano capsules affected by different amount co-emulsifier (a) co-emulsifier content is 0.1%, (b) co-emulsifier content is 0.3%, co-emulsifier content is 0.6% (c)

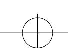
2.2.4 引发剂用量对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响　引发剂又称自由基引发剂, 本文选用偶氮二异丁腈作为乳液自由基聚合引发剂, 研究引发剂用量(质量分数为0.5%、1.0%和2.0%)对双壳微纳米相变胶囊粒径的影响。结果表明(表2), 当引发剂用量为0.5%时, 乳液中几乎就没有双壳微纳米相变胶囊生成。这主要是由于引发剂用量过低, 乳胶粒中单体的转化率很低, 乳胶粒之间的单体传递是几乎对等的。当引发剂用量为1.0%时乳液性能明显稳定, 所制备的双壳微纳米相变胶囊, 其大部分粒径均匀分布在200−300 nm, 且具有较高的相变焓67.77 kJ/kg。这是因为, 随着引发剂用量增加在聚合过程中单体通过乳胶粒之间的碰撞而进行了不对等的随机的传递, 从而导致粒径分布变宽[21]。理论上应该存在某一个特定的引发剂用量, 恰好足以引发所有的乳胶粒, 使乳胶粒之间进行的单体转移都为对等的转移。这样可得到粒径分布很窄的双壳微纳米相变胶囊, 尝试逐步增加引发剂的用量。当引发剂用量为2.0%时用肉眼可观测到双壳微纳米相变胶囊存在大量团聚颗粒, 因为引发剂用量过多而发生暴聚, 大量双壳微纳米相变胶囊团聚。

2.2.5 超声乳化时间对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响　超声乳化是细乳液聚合法制备双壳微纳米相变胶囊过程中一个重要步骤, 将混合后的水油相乳液通过超声产生的高剪切力将分散相很好的分散, 获得具有纳米级颗粒的囊芯液滴, 从而最终得到预乳液。本文研究超声乳化时间(5 min、10 min、15 min)对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响。结果表明, 当超声乳化时间为5 min时(图5a)双壳微纳米相变胶囊颜色发黄, 形貌极不规整, 并且有较大粒径的颗粒产生。当超声乳化时间为15 min时(图5c), 对比超声乳化时间为5 min时所制备的双壳微纳米相变胶囊, 无论是从颜色、形貌还是粒径都明显改

表2 不同引发剂用量对双壳微纳米相变胶囊粒径的影响

Table 2 Particle size of double-shell phase change micro-nano capsules affected by different amount initiator

Amounts of initiators/%	Particle size of microencapsulation/nm
0.5	No produce
1.0	200~300
2.0	Reunion



ChinaXiv合作期刊

善。当超声乳化时间为10 min时(图5b)双壳微纳米相变胶囊呈现细小粉末状, 尽管依然有一些微小颗粒产生团聚现象, 但是整体颗粒粒度分布均匀, 形状规则, 其粒径基本达到微纳米级要求。

2.2.6 搅拌速度对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响　分散体系中有三种力作用于分散相[22]: ①剪切应力; ②表面张力; ③分散相内部的粘性应力。第一种应力导致液滴的分散。第二、三种力则是液滴分散的阻力。当第一种力大于后两种力时, 液滴不断地被分裂变小, 而剪切应力正比于搅拌速度, 所以随搅拌速度的增加剪切应力增大, 液滴则被分散的很细, 但是过大的剪切应力又会导致部分乳液外流, 使反应不够充分。另一方面由于搅拌不间断地进行, 液滴还有再合并的可能。为了使液滴来不及合并, 减少大粒子的生成, 得到粒径分布均匀的胶囊粒子, 搅拌必须达到一定的湍流程度, 因此, 在制备双壳微纳米相变胶囊中必须确定适当的搅拌速度, 对乳液的分散具有重要的作用, 直接影响双壳微纳米相变胶囊的成型。本文研究搅拌速度(500 r/min、800 r/min、1000 r/min)对双壳微纳米相变胶囊形貌的影响。由图6可以看出, 随着搅拌速度的不断增加双壳微纳米相变胶囊中出现越来越多的不规则球体颗粒, 因为搅拌速度的增大导致破乳现象的出现, 同时速度过高使一部分乳液被溅出烧瓶外。杯壁上残留的乳液流落下来堆积在表面, 使反应不能完全, 生成的双壳微纳米相变胶囊形貌不够完整, 以及容易导致大块不规则胶囊的出现。当搅拌速度为500 r/min时(图6a)乳液反应充分, 生成双壳微纳米相变胶囊形貌完整, 结构致密。

2.3 双壳微纳米相变胶囊性能分析

根据上述分析, 以相变材料为芯材, 利用细乳液聚合法制备聚苯乙烯为内壳、亲水性壳聚糖为外壳的双壳微纳米相变胶囊, 其最佳工艺参数: 正十八烷为芯材, 壳核比为1∶1, 乳化剂用量为3%, 助乳化剂用量为0.3%, 引发剂用量为1.0%, 超生乳化时间为10 min, 搅拌速度为500 r/min。依据工艺参数制备双壳微纳米相变胶囊, 并对其储热性能和吸放湿性能进行测试。

2.3.1 双壳微纳米相变胶囊的储热性能　从图7可见, 双壳微纳米相变胶囊的相变温度为30.01℃, 并且相变温度范围较宽20−40℃, 相变潜热为67.77 kJ/kg。这个结果说明, 双壳微纳米相变胶囊的相变温度满足室内环境温度变化范围, 对室内环境温度变化具有良好的应答性; 相变潜热较高, 可以有效降低室内环境温度的波动, 提高室内环境舒适度。同时, 作为双壳微纳米相变胶囊芯材的正十八烷, 其相变温度31.7℃, 相变潜热为218 kJ/kg, 使用2.3.1中公式可以计算出, 双壳微纳米相变胶囊中相变材料(正十八烷)质量分数为31.1%, 相变材料(正十八烷)包封效率为62.2%。



图5 超声乳化时间为5 min、10 min或15 min的双壳微纳米相变胶囊照片

Fig.5 Images of double-shell phase change micro-nano capsules affected by different phacoemulsification time (a) phacoemulsification time is 5 min, (b) phacoemulsification time is 10 min, (c) phacoemulsification time is 15 min

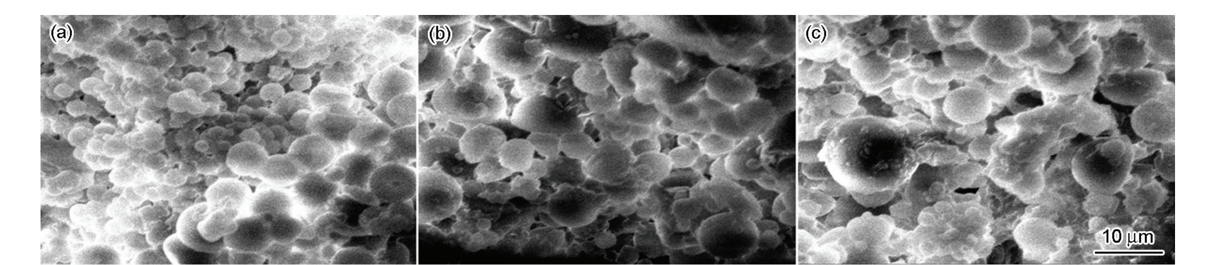
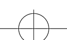


图6 搅拌速度为500 r/min、800 r/min或1000 r/min的双壳微纳米相变胶囊SEM照片

Fig.6 SEM images of double-shell phase change micro-nano capsules affected by different mixing speed (a) mixing speed is 500 r/min, (b) mixing speed is 800 r/min, (c) mixing speed is 1000 r/min



chinaXiv:202303.00324v1

ChinaXiv合作期刊

2.3.2 双壳微纳米相变胶囊的吸放湿性能　图8表明, 相对于一般的无机多孔材料(如: 建筑石膏)[23], 双壳微纳米相变胶囊具有较强的吸放湿性能。其原因是, 双壳微纳米相变胶囊外壳是由甲基丙烯酸甲酯和壳聚糖接枝而成, 亲水性壳聚糖具有高分子亲水官能团, 对水分子具有较强的吸湿性能; 而建筑石膏具有无机多孔结构, 因微孔和孔隙对水分子吸附而具有一定吸放湿能力, 但效果有限。从图8还可以看出, 尽管双壳微纳米相变胶囊放湿性能大幅度提升, 但是依然出现了调湿材料普遍存在的问题, 即等温条件相同相对湿度情况下放湿过程的平衡含湿量大于吸湿过程的平衡含湿量。

3 结　论

1. 甲基丙烯酸甲酯和壳聚糖在双壳微纳米相变胶囊外壳上的接枝效果良好, 很好的将以聚苯乙烯为内壳, 相变材料为芯材的微纳米相变胶囊进行包覆, 形成双壳结构。

2. 以相变材料为芯材, 用细乳液聚合法可制备聚苯乙烯为内壳、亲水性壳聚糖为外壳的双壳微纳米相变胶囊。其最佳工艺参数: 正十八烷为芯材, 壳核比为1∶1, 乳化剂用量为3%, 助乳化剂用量为0.3%, 引发剂用量为1.0%, 超声乳化时间为10min, 搅拌速度为500 r/min。

3. 使用最佳工艺参数制备的双壳微纳米相变胶囊, 大部分粒径分布在200 nm-300 nm, 实现了微纳米级共存, 形貌呈现较好的球形度, 结构致密, 且具有较高的储热性能和吸放湿性能。

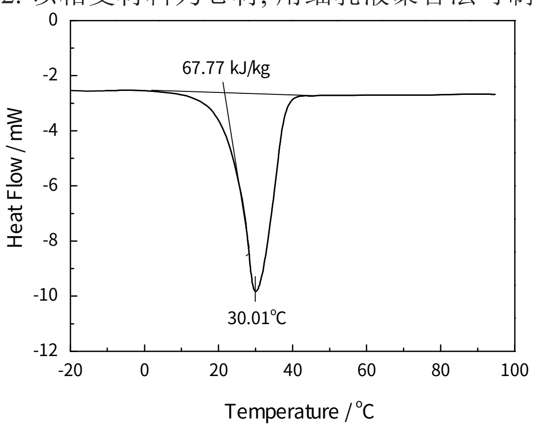


图7 双壳微纳米相变胶囊的DSC曲线

Fig.7 DSC curve of double-shell phase change micro-nano capsules

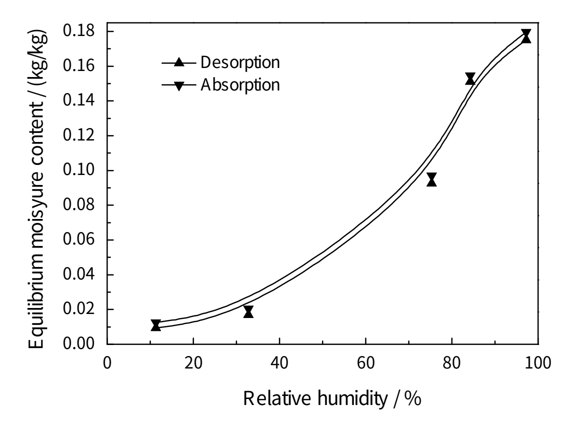


图8 双壳微纳米相变胶囊的等温吸放湿曲线

Fig.8 Isotherm sorption curves of double- shell phase change micro-nano capsules

参 考 文 献

1 MAO Huajun, YAN Hua, Xie Jiaqing, Review of microencapsulated phase change materials, Journal of Functional Materials, **37**(7), 1022, (2006)
(毛华军, 晏　华, 谢家庆, 微胶囊相变材料研究进展, 功能材料, **37**(7), 1022, (2006))

2 S. Zhou, H. D. Lu, L. Song, Z. Z. Wang, Y. Hu, J. X. Ni, W. Y. Xing, Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell: Application to flame retarded polypropylene/ethylene-propylene diene terpolymer blends, Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry, **46**(2), 136 (2009)

3 Z. H Rao, S. F. Wang, Z. G. Zhang, Energy saving latent heat storage and environmental friendly humidity-controlled materials for indoor climate, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **16**(5), 3136(2012)

4 M. J. Huang, P. C. Eames, N. J. Hewitt, The application of a validated numerical model to predict the energy conservation potential of using phase change materials in the fabric of a building, Solar Energy Materials ＆ Solar Cells, **90**(13), 1951(2006)

5 B. Ruben, J. B. Petter, G. Arild, Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review, Energy and Buildings, **42**(9), 1361(2010)

6 S. Mondal, Phase change materials for smart textiles-An overview, Applied Thermal Engineering, **28**(11-12), 1536(2008)

7 M. Hunger, A. G. Entrop, I. Mandilaras, H. J. H. Brouwers, M. Founti, The behavior of self-compacting concrete containing microencapsulated phase change materials, Cement & Concrete Composites, **31**(10), 731(2009)

8 S. K. Park, J. H. J. Kim, J. W. Nam, H. D. Phan, J. K. Kim, Development of anti-fungal mortar and concrete using Zeolite and Zeocarbon microcapsules, Cement & Concrete Composites, **31**(7), 447 (2009)

9 A. M. Borreguero, M. Carmona, M. L. Sanchez, L. V. José, F. R. Juan, Improvement of the thermal behaviour of gypsum blocks by the incorporation of microcapsules containing PCMS obtained by suspension polymerization with an optimal core/coating mass ratio, Applied Thermal Engineering, **30**(10), 1164(2010)

10 S. H. Lee, S. J. Yoon, Y. G. Kim, J. G. Lee, The utilization of micro- encapsulated phase change material wallboards for energy saving, Korean Journal of Chemical Engineering, **28**(11), 2206(2011)

11 SHANG Jianli, WANG Si, DONG Li, Prepared of PAR/POL/SOD-composite-wall microencapsulated and research of energy storage and humidity-control performance, Journal of Functional Materials,

chinaXiv:202303.00324v1

ChinaXiv合作期刊

44(8), 1141(2013)
(尚建丽, 王 思, 董莉, PAR/POL/SOD 复合微胶囊的制备及热湿性能研究, 功能材料, **44**(8), 1(2013))

12 P. Dale, T. Randy, Potential applications of phase change materials in concrete technology, Cem Concr Compos, **29**(7), 527(2007)

13 ZHANG Xuejing, WANG Jianping, ZHANG Xingxiang, Preparation of double-shell nanoencapsulated phase change materials by interfacial polymerization in an emulsion system, New Chemical Materials, 39(1), 45(2011)
(张学静, 王建平, 张兴祥, 细乳液界面聚合模板法制备双壁相变材料纳米胶囊, 化工新材料, **39**(1), 45(2011))

14 CHEN Chunming, CHEN Zhonghua, ZENG Xingrong, Synthesis and characterization of dodecanol/polymer phase change nanocapsules via miniemulsion polymerization, Journal of Functional Materials, **42**(11), 2112(2011)
(陈春明, 陈中华, 曾幸荣, 细乳液聚合法制备正十二醇聚合物相变纳米胶囊及其性能研究, 功能材料, **42**(11), 2112(2011))

15 HUANG Zishuo, YU Hang, ZHANG Meiling, Humidity-control materials and their humidity absorption and desorption rate variation, Journal of Tongji University (Natural Science), **42**(2), 310 (2014)
(黄子硕, 于 航, 张美玲, 建筑调湿材料吸放湿速度变化规律, 同济大学学报(自然科学版), **42**(2), 310(2014))

16 FANG Yutang, KUANG Shengyan, ZHANG Zhengguo, GAO Xuenong, Preparation of nano-encapsulated phase change materials, Journal of Chemical Industry and Engineering (China), **58**(3), 771 (2007)
(方玉堂, 匡胜严, 张正国, 高学农, 纳米胶囊相变材料的制备, 化工学报, **58**(3), 771(2007))

17 D. C. Sundberg, A. P. Casassa, J. Pantazopoulos, M. R. Muscato, B. Kronberg, J. Berg, Morphology development of polymeric microparticles in aqueous dispersions(I): Thermodynamic considerations, Journal of Applied Polymer Science, **41**(7-8), 1425(1990)

18 Y. C. Chen, V. Dimonie, M. S. EI-Aasser, Particle morphology in artificial composite polymer latex system, Journal of Applied Polymer Science, **46**(4), 691(1992)

19 FU Heqing, ZHANG Xinya, HUANG Hong, CHEN Huanqin, Co-surfactants and their influences on miniemulsion, Moden Chemical Industry, **24**(4), 62(2004)
(傅和青, 张心亚, 黄 洪, 陈焕钦, 助乳化剂及其对细乳液聚合的影响, 现代化工, **24**(4), 62 (2004))

20 F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization, Langmuir, **17**(3), 908(2001)

21 FANG Yutang, KUANG Shengyan, Review on nanoencapsulated phase change materials, Materials Review, **20**(12), 42(2006)
(方玉堂, 匡胜严, 纳米胶囊相变材料的研究进展, 材料导报, **20**(12), 42(2006))

22 C. M. Chen, Z. H. Chen, X. R. Zeng, X. M. Fang, Z. G. Zhang, Z. H. Chen, Fabrication and characterization of nanocapsules containing n-dodecanol by miniemulsion polymerization using interfacial redox initiation, Colloid & Polymer Science, **290**(4), 307(2012)

23 RAN Maoyu, Review of research and application of air humidity controlling materials in Japan, Materials Review, **16**(11), 42(2002)
(冉茂宇, 日本对调湿材料的研究及应用, 材料导报, **16**(11), 42 (2002))

chinaXiv:202303.00324v1

